

LS ANSWER 2 OF 2 CA COPYRIGHT 2000 ACS

103:72122 Unsaturated polyester **hardener** compositions. (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60013843 A2 19850124 Showa, 5 pp. (Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1983-120275 19830704.

AB Hardeners, which contain a colorant and are added to resins and decolorized after curing, comprise an org. peroxide and I (R = MeO, MeSO<sub>2</sub>, Cl; R<sub>1</sub> =

H, Me, Et, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN; R<sub>3</sub> = H, AcNH, BzNH).

II (R<sub>4</sub> = Et, Me; R<sub>5</sub> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), or III [6407-80-3]. Thus, Mepox (55% di-Me phthalate soln. of MEK peroxide), I (R = MeSO<sub>2</sub>; R<sub>1</sub> = Me; R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc; R<sub>3</sub> = H) and red dye C.I. Disperse Red 111) were mixed to prep. a red-colored hardener compn.

Then,

Estar R 280 [67339-70-2] (colored green with Cr oxide) 110, 6% Co naphthenate 0.5, and above hardener compn. 1 part were mixed to disperse the compn. uniformly, and the mixt. was then cured at a normal temp. After 15 min the color disappeared and curing was complete. After 20 min a green-colored material was obtained, which was not discolored after 3

mo

at room temp.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-13843

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)1月24日

C 08 L 67/06

6911-4 J

C 08 K 5/00

C A C

発明の数 1

C A F

審査請求 未請求

// C 08 F 283/01

8118-4 J

C 09 B 29/039

7433-4 H

29/44

7433-4 H

(C 08 K 5/00

5:14

5:46 )

(C 08 K 5/00

5:14

6681-4 J

5:34 )

(全 5 頁)

⑭ 不飽和ポリエステル樹脂硬化剤組成物

大牟田市平原町300番地

⑮ 出 願 人 三井東圧化学株式会社

⑯ 特 願 昭58-120275

東京都千代田区霞が関3丁目2

⑰ 出 願 昭58(1983)7月4日

番5号

⑱ 発 明 者 加藤公敏

最終頁に続く

## 明 細 書

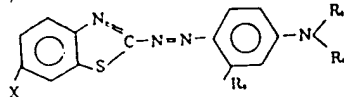
### 1. 発明の名称


不飽和ポリエステル樹脂硬化剤組成物

### 2. 特許請求の範囲

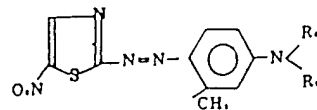
- 1) 不飽和ポリエステル樹脂の硬化剤に用いる有機過酸化物に、下記式(I)、式(II)、または式(III)で示される油性性染料のいずれかを添加してなる不飽和ポリエステル樹脂硬化剤組成物。

式(I)



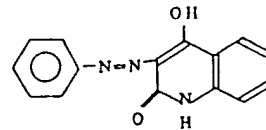
(式中、Xは-OCH<sub>3</sub>、-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、R<sub>1</sub>はH、  
-CH<sub>3</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH R<sub>2</sub>は-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH  
-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCOCH<sub>3</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN R<sub>2</sub>はH、-NHCOCH<sub>3</sub>、  
-NHCO-である。)

式(II)



(式中、R<sub>3</sub>は-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-CH<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH  
-CH<sub>3</sub>、-CH-CH<sub>3</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCOCH<sub>3</sub>である。)  
OH OH

式(III)



### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、不飽和ポリエステル樹脂の硬化剤に用いる過酸化物と染料よりなる組成物に関する。

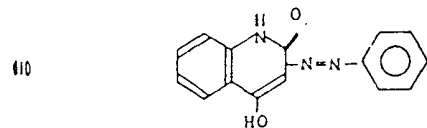
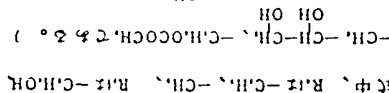
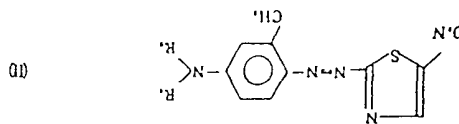
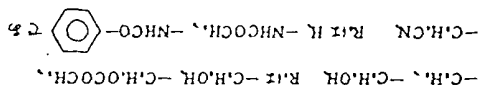
さらに詳しくは、不飽和ポリエステル樹脂溶液の硬化剤として用いる有機過酸化物に、特定の染料を添加してあらかじめ着色させておき、硬化後は過酸化物の分解と同時に退色する硬化剤組成物であり、不

特開第50-13843(2)

例えは市情などのFRP成形において、ガラス繊維成形物にスチレン-アクリルなどの日射硬化剤を添加し、ポリエチレン樹脂と硬化剤溶液を混合させながら吹きつけ成形を行う場合、硬化剤がと

とこおりなく混合されているか否かを、また噴霧し、完全に硬化を終了したか否かを視覚で判定するは困難である。或いは成形時の作業管理上の初步的ミスにより硬化剤の無添加や二重添加などの過誤ミスが生じて目的とする製品が得られない場合がある。

従来、これらの欠点を解決するため、樹脂液に着色剤として、7-オキシ(N,N-ジメチルアミノ)エチルチオシンや、炭素、フミン、イミノ基などの共鳴基を有するジフェニルアミン系化合物などを添加してあらかじめ樹脂を着色させておき、これに硬化剤を添加し、硬化反応が終了すれば樹脂の色調が適色変化することによりチェックする方法や、



本発明に到達した。即ち本発明は、通常用いられている樹脂またはポリエステル状の有機過酸化物に、上記式(I)~(III)で示され

樹脂とポリエチレンを硬化させる際、硬化剤が樹脂に均一に混合されていることが確認でき、しかも硬化反応は得られた成形物には着色の影響を与えないような不飽和ポリエチレン用硬化剤の着色指示性

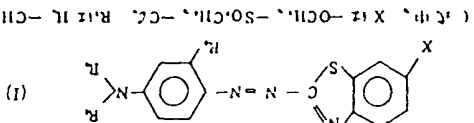
料に関する。不飽和ポリエチレンは、熱硬化性樹脂であり、不飽和二重結合、飽和二重結合、及びトリフェニル等の反応により得られ、これを硬化剤であるビニル単量体に溶解し、これを硬化させてガラス繊維強化プラスチック(PFRP)、建築用樹脂、などに成形されている。

硬化反応(硬化)は通常、重合促進剤、及びラジカル触媒となる市販またはポリエステル状の有機過酸化物を用いて、常温で実施されているが、樹脂中に硬化剤となる有機過酸化物を添加して硬化させ成形物を得る場合、硬化剤が均一に分散されなければ部分的に硬化不良の成形物が生じるが、硬化剤の混合チェックを視覚的に実施するのは困難である。

料などで硬化剤をあらかじめ着色させておく方法が知られている。

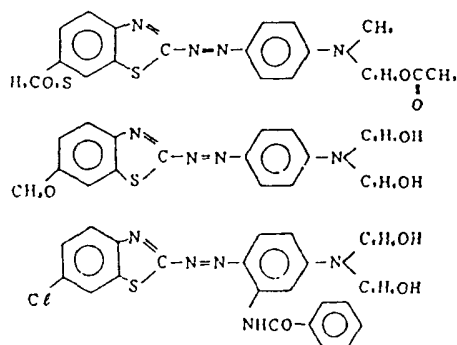
しかしながら着色指示剤を樹脂に添加する方法は樹脂の貯蔵安定性が悪くなったり、硬化反応が遅くなるなど欠点があり、また硬化剤である有機過酸化物に着色指示剤を添加したものは、硬化反応後も残されず、樹脂成形物の着色する際に影響したり、またそうでないものは、硬化剤を消費している間に褪色したりするものが殆んどで満足できるものは少なかった。

本発明者らは、これらの点にかんがみ、不飽和ポリエチレン樹脂の硬化反応時にすぐれた着色指示剤となるものを鋭意検討の結果、下記式(I)、(II)、また



る油溶性染料のいずれかを添加することにより、硬化剤溶液は貯蔵中に退色、変色することなく鮮明に着色されており、また分解により硬化剤としての機能を低下させることもなく、しかも硬化反応後は樹脂の硬化とともに脱色してしまふ不飽和ポリエステル硬化剤組成物を提供するものである。

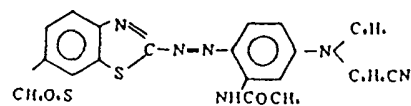
本発明において、式(I)で示される油溶性染料は赤色系染料であり、例えば、



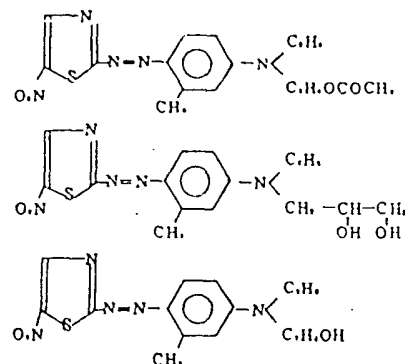
本発明においては、これらの染料を過酸化物に対し5重量%以下、通常0.1~1重量%用いれば充分であり、過酸化物溶液に直接、または過酸化物に不活性な溶媒を用いて添加してもよい。

本発明に用いる不飽和ポリエステルは、通常公知の不飽和二塩基酸、飽和二塩基酸、グリコール類を原料とする重合化合物であり、不飽和二塩基酸としては、無水マレイン酸、マレイン酸、メサコン酸、シトラコン酸などがある。また飽和二塩基酸を例示すると、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、などが挙げられ、グリコール類としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコールなどである。

これより得られた不飽和ポリエステルを、実用単量体であるスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、メチルメタクリレートなどのビニルモノ



などの染料が挙げられ、また式(II)で示される油溶性染料は青色系染料であり、例えば、



などの染料を用いることができる。また式(III)で示される油溶性染料は黄色系の染料である。

マに溶解した溶液が使用される。この樹脂溶液に本発明の着色した硬化組成物及び硬化促進剤などを添加して、成形に用いる。

本発明の硬化組成物の主成分である有機過酸化物としては、メチルエチルケトンパーオキシド、ハイドロキシヘプチルパーオキシド、シクロヘキシルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、トールチルパーベンゾエートなどが使用できる。又促進剤としてはジメチルアニリンなどの第三級アミン類、エチレングリコールモノマーレートの第一鉄塩、ナフテン酸コバルト、などが挙げられる。

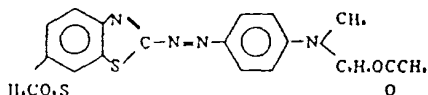
勿論本発明においては、この外安定剤、充填剤などや、例えば浴槽などのFRP成形時に希望の調色成形物にするため通常使用される顔料などの添加されたものでも可能である。

次に実施例をあげてさらに詳述するが、これらの例における「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」

及び「重量%」をさす。

〔実施例1〕

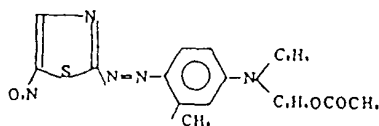
メボツクス(川口薬品製、メチルエチルケトンパーオキシドの55%ジメチルフタレート溶液)100部に、下記の赤色染料(C. I. Disp. RED 111)0.1部を溶解させて赤色系に着色した硬化剤組成液を得た。



硬化クローム染料を用いてグリーン色に調色されたエステルR280(三井東圧化学製、イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂)100部に6%ナフテン酸コバルト0.5部と上記硬化剤組成液1.0部を添加後、赤色の硬化剤が均一に分散するまで急速に攪拌し、その時の樹脂の色調変化で硬化剤の分散状態が肉眼で容易に確認できた。

〔実施例3〕

パーメツクN(日本油脂製、メチルエチルケトンパーオキシド溶液)100部に、下記の青色染料(C. I. Disp. BLUE 106)0.5部を溶解して、青色に着色した硬化剤組成液を得た。



エステルR235(三井東圧化学製、オルソフタル酸系不飽和ポリエステル)に実施例1と同様にしてこの組成液を混合して硬化させると、青色の退色とともに硬化が始んど完了した時、樹脂本来の黄褐色の色調を呈した硬化物が得られた。

〔実施例4〕

パーメツクN10部に、下記の黄色染料(C. I. Disp. YELLOW 4)1.0部を溶解して黄色に着色した硬化剤組成液を得た。

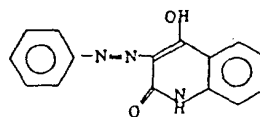
常温で硬化が行なわれ、樹脂の退色とともに硬化も進行して硬化度合も肉眼で容易に確認できた。15分後消色とともに硬化がほとんど完了した20分後、グリーンの色調を呈した硬化物が得られた。

尚、硬化剤組成液は室温で3ヶ月貯蔵しても退色はなかつた。

〔実施例2〕

クロムエローの黄色染料を用いて黄色に着色されたエステルR289(三井東圧化学製、R-280と同じくイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂)100部に6%ナフテン酸コバルト0.5部と実施例1で調製した赤色系硬化剤組成液1部を添加した後攪拌するとこによつて樹脂の色調が変化して硬化剤の分散状態が肉眼で容易に確認できた。

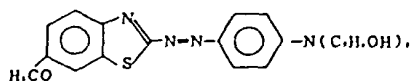
この樹脂組成物をスプレーガンで成形型に吹付けゲルコートさせると、樹脂の退色とともに硬化が始んど完了した時、黄色を呈した硬化物が得られた。



実施例2と同様にしてこの組成液をチタン白で調色されたエステルR-289に混合して、スプレーガンにて成形物に吹付けゲルコートさせた。樹脂の退色とともに硬化が始んど完了した時、白色の色調を呈した硬化物が得られた。

〔実施例5〕

パーメツクN100部に下記の赤色染料(C. I. Disp. RED 58)1部を溶解させて、硬化剤組成液を得た。



実施例1と同様にこの組成液をエステルR280に混合して硬化させると赤色の退色とともに硬化が始んど完了した時、樹脂本来の色調を呈した硬化物

が得られた。

特開昭50-13843(5)

特許出願人

三井東圧化学株式会社

第1頁の続き

②発明者 相賀宏

大牟田市正山町78番地

②発明者 坂井恒宏

大牟田市正山町97番地